

11 OCT 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

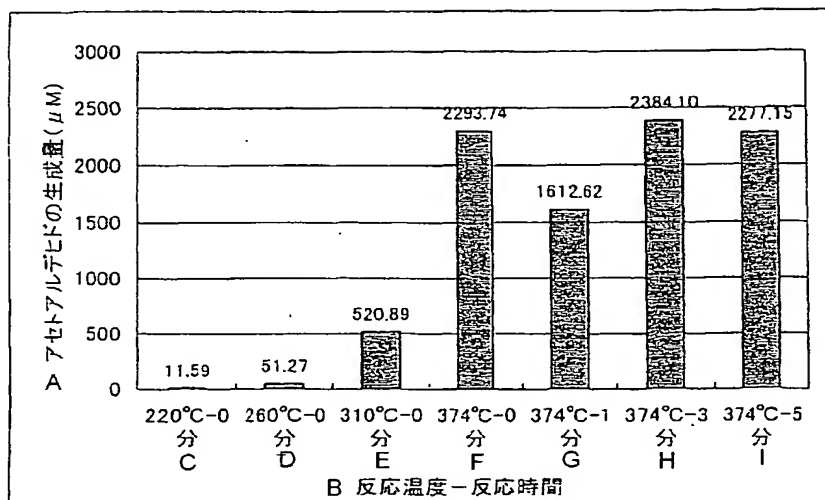
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/086963 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 3/04, 3/32, 特願2002-111177 2002 年 4 月 12 日 (12.04.2002) JP
C07B 41/06, 61/00, C07C 45/29, 49/08 特願2002-229796 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP
特願2002-229797 2002 年 8 月 7 日 (07.08.2002) JP
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04471
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (33) 優先権データ: 特願2002-111176 2002 年 4 月 12 日 (12.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サントリー株式会社 (SUNTORY LIMITED) [JP/JP]; 〒530-8203 大阪府 大阪市北区堂島浜 2 丁目 1 番 4 0 号 Osaka (JP). 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市本町 4 丁目 1 番 8 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中原 光一 [続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF HYDROGEN AND CARBONYL COMPOUNDS BY REACTING SUB- OR SUPER-CRITICAL WATER WITH ALCOHOLS

(54) 発明の名称: 亜臨界状態または超臨界状態の水とアルコール化合物との反応による水素ならびにカルボニル化合物の製造方法



A...QUANTITY OF ACETALDEHYDE FORMED (μM)
 B...REACTION TEMPERATURE-REACTION TIME
 C...220°C-0 MIN
 D...260°C-0 MIN
 E...310°C-0 MIN
 F...374°C-0 MIN
 G...374°C-1 MIN
 H...374°C-3 MIN
 I...374°C-5 MIN

(57) Abstract: A process for the production of carbonyl compounds by conducting the phase transition of water to a sub- or super-critical state in the presence of an alcohol to thereby generate and produce hydrogen from water molecules with the conversion of the alcohol into a carbonyl compound, which comprises introducing an alcohol and water into a reaction tube and subjecting the resulting alcohol/water mixture to heating and/or pressurizing, whereby the phase transition of water to a sub- or super-critical state is caused to thereby generate hydrogen from water molecules with the conversion of the alcohol into the corresponding carbonyl compound. In particular, a process wherein the above production of carbonyl compounds is carried out in an oxygen-free state.

(57) 要約: アルコール化合物の存在下で水を亜臨界状態または超臨界状態へ位相させることにより、水分子由来の水素を発生・製造させると共に、同時にアルコール化合物を対応するカルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の製造方法であり、

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/086963 A1



(NAKAHARA,Koichi) [JP/JP]; 〒560-0861 大阪府 豊中市東泉丘3丁目4-B205 Osaka (JP). 永見 憲三 (NAGAMI,Kenzo) [JP/JP]; 〒532-0005 大阪府 大阪市淀川区 三国本町3丁目8-12 Osaka (JP). 梶本 興亜 (KAJIMOTO,Okitsugu) [JP/JP]; 〒560-0046 大阪府 豊中市 千里園2丁目1-37 Osaka (JP). 小廣 和哉 (KOBIRO,Kazuya) [JP/JP]; 〒780-0010 高知県 高知市 薮野北町3丁目4-2 Kochi (JP).

(74) 代理人: 草間 攻 (KUSAMA,Osamu); 〒102-0072 東京都 千代田区飯田橋 4丁目5番12号 岩田ビル7階 草間特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

反応管内にアルコールと水とを入れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより、水を亜臨界状態または超臨界状態とすることにより、水分子由来の水素を発生させ、同時にアルコールから対応するカルボニル化合物を製造する方法であり、特に、無酸素の状態で行うカルボニル化合物を製造する方法。

明細書

亜臨界状態または超臨界状態の水とアルコール化合物との
反応による水素ならびにカルボニル化合物の製造方法

5

技術分野

本発明は、亜臨界状態または超臨界状態の水を利用した、水分子由来の水素の製造方法ならびにカルボニル化合物の製造方法に関する。詳細には、アルコール化合物と亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより、水分子由来の水素を製造する方法、ならびにアルコール化合物を対応するカルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造方法に関する。

10

背景技術

水素は燃焼させても、温室効果ガスである二酸化炭素の発生もなく、エネルギーを出した後、水に戻るため、クリーンエネルギーとして最も注目されている。水素は従来から水を利用して製造されていたが、その方法は水の電気分解、化石燃料の熱分解（石炭の熱分解、石炭・石油・ガス状炭化水素などによる水蒸気の還元）、メタノールの熱分解等による方法である。

15

しかしながら、原料を化石燃料（石油、石炭、LNG等）に依存する方法は、地球資源の欠乏が懸念されている今日、将来的には限界のある方法でしかない。また、これらの方法は水素とともに一酸化炭素や二酸化炭素が発生されるものであり、更に化石燃料由来の不純物が多い等の問題点があった。水を原料とした水素の製造方法は、これらの問題を包含しないことから、昨今積極的に研究が進められているが、電気分解による方法以外では、UT-3サイクルやISプロセスと呼ばれる複数の化学反応を起こし、800℃以上の高温により水を熱分解する熱化学分解法、光触媒や微生物を利用した太陽光利用法などしかなく、これらは未だ基礎研究レベルのものが多く、また生成効率が非常に低いことや、装置の腐

20

25

食等に大きな課題があった。

水は、亜臨界状態または超臨界状態とすることで、その性質が通常の状態と異なる状態となる。この状態に着目して、亜臨界状態または超臨界状態の水を利用して水素を製造する方法も開発されている。しかしながら、これらの方法は、従
5 来の水による水素の製造方法において、常温あるいは常圧下での水を、亜臨界状態または超臨界状態の水と置き換えたものにすぎなかった。

例えば、特開平 1 1 - 2 7 9 7 8 2 号公報に開示される「高圧水素ガスの製造方法」では、電気分解の水を亜臨界状態または超臨界状態の水とする方法であり、
特開平 1 1 - 2 7 8 8 0 1 号公報に開示される「水素ガスの製造方法」では、亜
10 臨界状態または超臨界状態の水に光分散性半導体粉末を分散させ、それに光を照射し光分解させて高圧水素ガスを得る方法である。また、特許第 2 9 7 9 1 4 9 号公報では炭素を含有する物質を 6 0 0 °C 以上の高温度の状態で超臨界水と反応させ、熱分解により水素を製造する方法などである。

従来の亜臨界状態または超臨界状態の水を利用した水と有機化合物との反応は、
15 酸化反応であるという理論の元に、水による炭素の酸化反応をいかに促進させるかという点に着眼されたものであり、金属触媒の利用、酸素の供給を行うことが前提条件であった。

事実、亜臨界状態または超臨界状態の水を利用した水素の製造方法の場合においては、酸化反応であるため必ず二酸化炭素が発生し、例えば特開 2 0 0 0 - 2
20 3 9 6 7 2 号は、炭素資源を亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させて、炭素資源の熱分解と加水分解により軽質化されたガス等を得る方法であるが、そこには副生成物である二酸化炭素ガスを回収する方法が開示されている。また、特開 2 0 0 0 - 1 4 3 2 0 2 号には、二酸化炭素を吸収する物質を存在させることが提案されており、元々二酸化炭素を発生させない反応により水素を製造しよう
25 という発想はなかった。

しかしながら、本発明者らは、水が亜臨界状態または超臨界状態となった場合における、水分子中の原子の挙動を鋭意研究した結果、水をアルコール化合物の

存在下で超臨界状態に位相させた場合に、二酸化炭素を生成せずに、水分子由来の水素を発生させ、同時にアルコール化合物は対応するカルボン酸を生成させるのではなく、カルボニル化合物に改質され、対応するカルボニル化合物を優先的に生成することを新たに見出した。

- 5 すなわち、有機化合物と亜臨界状態または超臨界状態の水との間に、直接的酸化還元反応が起こることを見出した。

本発明は、かかる知見に基づき完成されたものである。

- したがって本発明は、その一つの態様として、副生成物である二酸化炭素を発生させることなく、超臨界状態の水を原料とし、効率よく水分子由来の水素を発生・製造させる方法を提供する。
- 10

さらに本発明は、別の態様として、亜臨界状態または超臨界状態の水およびアルコール化合物との反応による、アルコール化合物からカルボニル化合物を得る簡便な製造方法を提供する。

- 従来、アルコール化合物からカルボニル化合物を得る方法は、アルコール性水
- 15 酸基の酸化によるカルボニル基への変換反応が知られているが、酸化を強く行った場合には、酸化開裂あるいはカルボン酸を生成するために、その酸化反応の制御を注意深く行う必要があった。

- また、アルコール性水酸基が置換されている炭素原子に隣接する基によって酸化されやすさが異なるため、副反応の起こりにくい適切な酸化剤の選択、溶媒の
- 20 選択、高温制御などの酸化条件の設定をしなければならなかった。また、酸化剤や触媒は、重金属が多く、その取扱いは面倒であった。

本発明は、かかる重金属等の酸化剤や触媒を使用することなく、副反応が見られない、アルコール化合物から対応するカルボニル化合物を得る点に特徴を有するものである。

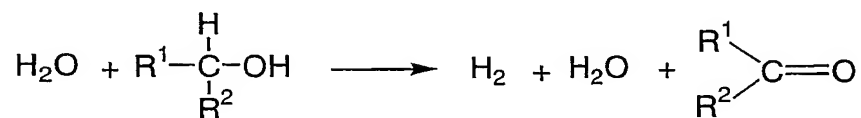
25

発明の開示

上述したように、本発明の第一の態様は、副生成物である二酸化炭素を発生さ

せることなく、超臨界状態の水を原料とし、効率よく水分子由来の水素を発生・製造させる方法であり、また、別の態様として、亜臨界状態または超臨界状態の水およびアルコール化合物との反応による、アルコール化合物から対応するカルボニル化合物への改質による、カルボニル化合物の製造方法である。

- 5 詳細には、水をアルコール化合物の存在下で、亜臨界状態または超臨界状態に位相させることにより、従来考えられていた反応とは異なり、以下の反応式で表されるような反応が行われ、水分子の水素原子と第2級アルコールの α 位の炭素に結合する水素原子とから、水素(H_2)が生成されることを見出したのである。またこの時、同時に水が生成され、アルコール化合物は、カルボニル化合物に改質されること確認した。



(式中、 R^1 および R^2 は水素原子、または n が1から6の整数である C_nH_{2n+1} で表されるアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を表す)

15

したがって、本発明の基本的態様は、アルコール化合物の存在下、水を超臨界状態または亜臨界状態に位相させ、水由来の水素を発生・製造させると共に、同時にアルコール化合物を対応するカルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の製造方法である。

- 20 より具体的な態様としての本発明は、上記の方法が、反応管内にアルコール化合物と水とを入れ、該アルコール化合物と水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより行う方法である。

さらに具体的な態様としての本発明は、上記の水を超臨界状態または亜臨界状態に位相させる環境を、無酸素の状態とすることを特徴とする方法である。

- 25 また本発明のより具体的な態様としては、上記の無酸素の状態とすることを、水を反応させる環境内の空気を脱気させることにより行うこと、あるいは、水の

中の酸素を予め除去した水を使用することにより行うこと、さらには、水を反応させる環境内の空気を脱気して、且つ、水の中の酸素を予め除去した水を使用することにより行う方法である。

5 なお、本発明においては、位相とは、液体（液相）または気体（気相）の状態から亜臨界状態または超臨界状態とすることを意味する。

図面の簡単な説明

（ 第1図は、実施例8による、 1 mol/dm^3 エタノールの反応によるアセトアルデヒドの生成量を示すグラフである。

10 第2図は、実施例9による、 1 mol/dm^3 2-プロパノールの反応によるアセトンの生成量を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

15 上述したように、本発明は、アルコール化合物の存在下、水を超臨界状態または亜臨界状態に位相させ、水由来の水素を発生・製造させると共に、同時にアルコール化合物を対応するカルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の製造方法である。

（ アルコール化合物として第1級アルコール化合物を使用した場合には、水を亜臨界状態または超臨界状態へ位相させると、水分子由来の水素を発生するが、第20 1級アルコール化合物はアルデヒドに改質する。この場合、改質されたアルデヒドが熱分解を受ける場合があり、一酸化炭素および二酸化炭素を生成することがある。

したがって、水素の製造を意図する場合には、使用するアルコール化合物としては第2級アルコールを使用するのがよい。第2級アルコールの存在下で水を超25 臨界状態に位相させるには、例えば、反応管内に第2級アルコールと水を入れ、この第2級アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより行うことができる。

一方、アルコール化合物のカルボニル化合物への改質によるカルボニル化合物の製造を意図する場合には、第1級または第2級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させることにより実施される。かかる反応は、例えば、反応管内に第1級または第2級アルコールと水を入れ、この第1級または第2級アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより行うことができる。

なお、第1級アルコールである例えばエタノール等の場合は、亜臨界状態または超臨界状態の水の温度が高く、また反応時間を長くするにつれ、生成されたアセトアルデヒドが、熱分解を受けて、さらに水素、二酸化炭素、メタンを製造する場合があるが、生成されるカルボニル化合物の生成量に比して微量である。

反応管内の水を超臨界状態にするには、具体的には次のようにして行われる。すなわち水の臨界温度は374℃であり、臨界圧力は22.1 MPaであるので、閉鎖系の反応管内に一定量の水を入れて温度を上げるか、圧力を一定に制御した反応容器に入れて臨界温度以上に温度を上げるか、あるいは温度を一定に制御した反応容器に入れ、臨界圧力以上に圧力をあげることによって行うことができる。

なお本発明では、亜臨界状態とは、温度が300℃以上374℃未満、圧力が9.4 MPa以上22.1 MPa未満の状態をいい、超臨界状態と同様の方法で、その状態とすることができる。

また、水素を製造する方法においては、水を亜臨界状態に位相することでも同様に水素は製造できるが、長時間の反応時間を要する。

亜臨界状態または超臨界状態とするには、また、既に市販されている超臨界水製造装置、超臨界水反応装置等も使用することができる。

本発明が提供する方法で生成された水素あるいはカルボニル化合物の回収方法としては、反応終了後に、常温常圧となった状態で気体となった水素を回収すること、あるいは、反応終了後に、常温常圧となった状態で液体あるいは固体となったカルボニル化合物を回収することにより行うことができる。

なお、本発明が提供する製造方法においては、例えば、亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させる環境を無酸素の状態とすることにより、それぞれ目的とする生成物の生成率を上げることができる。

5 反応管内の空気中の酸素や使用する水の中の酸素は、微量であるため、水が亜臨界状態または超臨界状態となった初期段階で、一気に反応を起こし、二酸化炭素が若干発生するものの、その反応により酸素が消費されてしまうため、それ以上の二酸化炭素の発生はない。しかしながら、より生成物の生成率を高めようとする場合は、反応管内の空気の脱気、使用する水の中の酸素を脱気することが好ましい。

10 反応管内の脱気は、反応管内の空気を窒素等で置換する等により行うことができる。水中の酸素の除去は、窒素によるバブリングによる置換等により行うことができる。また、市販の脱気ポンプ等脱気装置の使用、真空凍結融解法による脱気等を行うことができる。

15 実施例

以下に本発明を、実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例 1 : 1 mol/dm^3 2-プロパノールの反応

20 反応管として、石英製の密閉系キャピラリー（石英管の内径は1.5 mm、肉厚0.6 mm）を用い、キャピラリー内に 1 mol/dm^3 の2-プロパノール水溶液を入れ、凍結融解脱気法により完全に脱気した後、封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものをを用いた。

25 容積10 mlのSUS316（ステンレス鋼）製反応器に約4 mlの水を入れて、その中に封緘した上記のキャピラリーを入れ、電気炉で加熱した。反応器には、熱電対（温度検出端）を取り付けてあり、反応器内の温度状況とキャピラリー内の温度状況は平衡状態にあるので、その熱電対により温度を測定して、450℃の温度に達するまで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に電気炉より取り出し、反応器を即座に氷冷した。その後、

キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の第1表に示した。

- 5 表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

- なお、凍結融解脱気法とは、1) キャピラリーに高真空内または常圧で試料溶液を入れ、キャピラリーを、バルブを介して拡散ポンプに接続し、2) 液体窒素で、キャピラリー内の試料溶液を凍結し、3) キャピラリー内の気体を接続してある拡散ポンプで吸引し、4) バルブを閉じてキャピラリー内の試料溶液を加熱して融解（常温放置）した後、5) バルブを開いて放出されてくるガスを凍結下で排気（拡散ポンプから吸引）し、試料溶液からガスが放出されなくなるまで、この2) から5) を5回から10回繰り返す方法である。これにより試料溶液からガスが放出されなくなれば、 10^{-8} 気圧以下となり、試料溶液は 5×10^{-9} mol/dm³以下のガスしか含まない、ほぼ完全な無酸素状態となる方法である。
- 15

第1表：

		反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol/dm}^3$)			
反応温度(°C)	反応時間(分)	H ₂	アセトン	CO ₂	CO
450	30	9976.4	13130.2	0.0	0.0

- 20 上記に示した結果からも判明するように、1 mol/dm³の2-プロパノール溶液の反応生成物として、液層からアセトンが、気層から水素（ガス）が、ほぼ1：1で得られた。このとき、その他のガス成分である一酸化炭素および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

実施例 2 : 1 mol/dm^3 2-プロパノールの反応

反応管として、キャピラリーの代わりに容積 10 ml の SUS 316 製容器を用いた。SUS 316 製反応管に 3.4 ml の 1 mol/dm^3 の 2-プロパノール水溶液 (0.34 g/cm^3) を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。

SUS 316 製反応管には、熱電対が取り付けられており、その熱電対により温度を測定し、 450°C の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を熔融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度までに加熱した後の経過時間を反応時間として、所定時間後に SUS 316 製反応管を熔融塩バスより出し、即座に氷冷した。その後、SUS 316 製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いて HPLC、GC-MS、LC-MS で行い、同定は、標準物質を用いて GC-MS、LC-MS、NMR 測定から行った。その結果を第 2 表に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

第 2 表 :

		反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol/dm}^3$)			
反応温度 ($^\circ\text{C}$)	反応時間 (分)	H_2	アセトン	CO_2	CO
450	30	7469.3	6349.2	0.0	0.0

1 mol/dm^3 の 2-プロパノール水溶液の反応生成物として、液層からアセトンが、気層から水素ガスが、ほぼ 1 : 1 で得られた。このとき、その他のガス成分である二酸化炭素および一酸化炭素が生成されていなかったことを確認した。

実施例 3 : 1 mol/dm^3 シクロヘキサノールの反応

実施例 1 で用いた反応管（キャピラリー）と同様のキャピラリー内に $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ のシクロヘキサノール水溶液（ $0.34 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）を入れ、実施例 1 と同様に凍結溶解脱気を行い、封緘した。反応器は実施例 1 と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、 450°C の温度に達するまで加熱した。加熱は

5 反応器を電気炉に入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を電気炉より出し、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、標準物質を用いて HPLC、GC-MS、LC-MS で

10 行い、同定は、標準物質を用いて GC-MS、LC-MS、NMR 測定から行った。その結果を第 3 表に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

第 3 表：

反応温度 ($^\circ\text{C}$)	反応時間 (分)	反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol} / \text{dm}^3$)			
		H_2	シクロヘキサノン	CO_2	CO
450	30	7263.2	9326.4	0.0	0.0

15

$1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ のシクロヘキサノール水溶液の反応生成物として気層から水素ガスが、液層からシクロヘキサノンが得られた。なお、一酸化炭素および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

20 実施例 4： $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ シクロヘキサノールの反応

実施例 2 で用いた SUS 316 製反応管と同様の反応管内に $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ のシクロヘキサノール水溶液（ $0.34 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものをを用いた。SUS 316 製反応管の熱電対により温度を測定し、 450°C

の温度に達するまで加熱した。加熱は熔融塩バスに入れて、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後熔融塩バスより出し、SUS 316 製反応管を即座に氷冷した。その後、SUS 316 製反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。定量は、
 5 標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を第4表に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

10

第4表：

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)			
		H ₂	シロヘキサノ	CO ₂	CO
450	30	9875.3	11822.4	0.0	0.0

表中の結果からも判明するように、水素ガスの生成が見られたが、一酸化炭素および二酸化炭素は生成されていなかったことを確認した。

15

実施例 5：ベンズヒドロールの反応

反応管として、石英製の密閉系キャピラリー（石英管の内径は4.2 mm、肉厚0.8 mm）を用いて反応を行った。キャピラリー内に271 μmol のベンズヒドロールと0.34 ml の水を入れ、実施例 1 と同様に凍結融解脱気法により完全に脱気した後、熔融封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを
 20 用いた。

容積10 ml のSUS 316（ステンレス鋼）製反応器に約4 ml の水を入れ、その中に封緘した上記のキャピラリーを入れ封緘した。反応器には、熱電対（温度検出端）を取り付けてあり、反応器内の温度状況とキャピラリー内の温度状況

は平衡状態にあるので、その熱電対により温度を測定し、420℃の温度に達するまで加熱した。加熱は反応器を熔融塩バスに入れることで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に熔融塩バスから引き上げて、反応管を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反応生成物を回収し、

5 反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてGCで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の第5表に示した。

第5表：

反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反 応 生 成 物 (μmol)					
		H ₂	メタン	CO ₂	CO	ベンゾ フェノン	ジフェニル メタン
420	60	2.43	0	0	0	17.6	13.0

10

ベンズヒドロール-水混合物の反応生成物として気層から水素ガスが、液層からベンゾフェノンとジフェニルメタンが得られた。なお、一酸化炭素、二酸化炭素およびメタンは生成されていなかったことを確認した。

15 実施例6：1mol/dm³ エタノールの反応

反応管として、容積10mlのSUS316（ステンレス鋼）製容器を用い、SUS316製反応管内に1mol/dm³のエタノール水溶液を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換してから封緘した。なお、用いた水は、窒素置換したものを用いた。

20 SUS316製反応管には、熱電対（温度検出端）が取り付けられており、その熱電対により温度を測定し、400℃、450℃および500℃の温度に達するまで熔融塩バスで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に熔融塩バスより引き上げ、SUS316製反応管を即座に氷冷した。その後、反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の第6表に示した。

表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が、反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

第6表：

反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)						
		H ₂	メタン	エタン	CH ₃ CHO	CO ₂	CO	エレン
400	10	2019.0	4596.3	0.0	7596.5	0.0	0.0	0.0
400	30	9866.9	4210.4	0.0	8777.4	0.0	0.0	0.0
450	10	28341.0	4970.4	0.0	22700.0	0.0	0.0	0.0
450	30	36212.0	7780.2	556.0	27705.0	0.0	0.0	0.0
500	10	116830.0	24038.0	3875.6	72100.3	890.3	135.2	886.4
500	30	199780.0	107460.0	25553.1	65917.0	12399.0	6152.7	10581.6

表中の結果からも判明するように、いずれの温度および反応時間においても、
10 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ のエタノール水溶液の反応生成物として、気層から水素が、液層からアセトアルデヒドが得られたが、高温で、なおかつ反応時間が長くなった場合には、生成されたアセトアルデヒドが更に熱分解を起こし、一酸化炭素と二酸化炭素を生成していた。

15 実施例7： $1\text{mol}/\text{dm}^3$ エタノールの反応

実施例1で用いた反応管（キャピラリー）と同様のキャピラリー内に $1\text{mol}/\text{dm}^3$ のエタノール水溶液を入れ、実施例2と同様に凍結溶解脱気を行い、封緘した。反応器は実施例1と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定して、400℃、450℃および500℃の温度に達するまで熔融塩バスで加熱した。
20 設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後反応器を熔融塩バスより引き上げ、反応器を即座に氷冷した。その後、キャピラリー内の反

応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

定量は、標準物質を用いてHPLC、GC-MS、LC-MSで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、LC-MS、NMR測定から行った。その結果を第7表に示した。

- 5 表に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が、反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

第7表：

反応温度 (℃)	反応時間 (分)	反 応 生 成 物 ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)						
		H ₂	メタン	エタン	CH ₃ CHO	CO ₂	CO	エレン
400	10	505.7	155.9	0.0	259.4	0.0	0.0	0.0
400	30	1640.5	434.9	0.0	909.4	0.0	0.0	0.0
400	60	2555.2	359.5	0.0	1948.4	0.0	0.0	0.0
450	10	4811.5	408.2	0.0	3578.9	0.0	0.0	6.30
450	30	11915.6	358.1	10.0	7985.0	0.0	0.0	1968.8
450	60	29838.9	2423.8	1306.8	21607.5	1312.3	0.0	6594.4
500	10	21618.5	7888.0	788.0	15393.0	786.8	0.0	6087.7
500	30	67177.8	37859.9	6331.0	38161.0	15159.4	6068.9	12690.5
500	60	153074.5	127107.3	27686.3	30896.5	59280.9	20887.6	19179.7

- 10 表中の結果からも判明するように、 $1\text{mol}/\text{dm}^3$ のエタノール溶液の反応生成物として、液層からアセトアルデヒド (CH_3CHO) が、また気層から水素ガスが、ほぼ1 : 1で得られた。500℃の場合には、他の温度での反応ではその生成が確認できなかったメタンおよびエタンの生成を確認した。これらの生成されていたメタンおよびエタンの一部は、生成した水素ガスの影響で還元的に
- 15 生成したと考えられる。

実施例8： $1\text{mol}/\text{dm}^3$ エタノールの反応

実施例2で用いたSUS316製反応管と同様の反応管内に $1\text{mol}/\text{dm}^3$ のエタノール水溶液を入れ、封緘した。使用した水は、窒素置換を行ったものを

用いたが、封緘は常圧下で行い、特に脱気は行わなかった。反応器は実施例 2 と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、各種温度に達するまで加熱した。加熱は熔融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後熔融塩バスより出し、反応器を即座に
5 氷冷した。なお、反応時間 0 分とは、その設定温度に達した時点で、反応器を融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷することをいう。その後、同様に反応管内の反応生成物であるアセトアルデヒドを定量および同定を行った。その結果を第 1 図に示した。

図に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が、反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。
10

第 1 図に示した結果からも判明するように、310℃の温度で、反応時間 0 分においても、 $500 \mu\text{mol} / \text{dm}^3$ 以上のアセトアルデヒドが生成されていることが確認された。

15 実施例 9 : $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ 2-プロパノールの反応

実施例 2 で用いた SUS 316 製反応管と同様の反応管内に $1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ の 2-プロパノール水溶液を入れ、封緘した。使用した水は、窒素置換を行ったものを用いたが、封緘は常圧下で行い、特に脱気は行わなかった。反応器は実施例 2 と同様のものを用い、その熱電対により温度を測定し、各種温度に達するま
20 で加熱した。加熱は熔融塩バスに入れ、加熱することで行った。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後熔融塩バスより出し、反応器を即座に氷冷した。なお、反応時間 0 分とは、その設定温度に達した時点で、反応器を融解塩バスより出し、反応器を即座に氷冷することをいう。その後、同様に反応管内の反応生成物であるアセトン
25 を定量および同定を行った。その結果を第 2 図に示した。

図に示した濃度は、全成分を定量後、各生成物が、反応に用いた量の水に溶けている場合の濃度として算出した。

第2図に示した結果からも判明するように、300℃で0分の反応で、約2000 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ のアセトンが生成されていた。

実施例10：ベンズヒドロールの反応

- 5 反応管として容積9.5mlのSUS316（ステンレス鋼）製容器を用い、SUS316製反応管内に、293 μmol のベンズヒドロールと窒素置換した水3.5ml（濃度83.7 mmol/dm^3 ）を入れ、反応管内のヘッドスペース内の空気を窒素置換して封緘した。

- 10 SUS316製反応管には、熱電対（温度検出端）が取り付けられており、その熱電対により反応管内の温度を測定しながら所定の温度に達するまで熔融塩バスで加熱した。設定温度まで加熱した後の経過時間を反応時間とし、所定時間後に熔融塩バスより引き上げ、SUS316製反応管を即座に氷冷した。その後、反応管内の反応生成物を回収し、反応生成物の定量および同定を行った。

- 15 定量は、標準物質を用いてGCで行い、また同定は、標準物質を用いてGC-MS、NMR測定から行った。その結果を下記の第8表に示した。

第8表：

反応温度(℃)	反応時間(分)	反 応 生 成 物 (μmol)	
		ベンゾフェノン	ジフェニルメタン
440	180	155.6	25.2

- 20 表中の結果からの判明するように、ベンズヒドロールの反応生成物として、ベンゾフェノンが得られた。

産業上の利用可能性

以上記載のように、本発明により、水から直接水素を製造することができ、化石資源を要しない水素の製造方法が提供される。また、製造に伴って二酸化炭素

や一酸化炭素の生成を伴わないため、地球温暖化の心配もない製造方法が提供される。

さらに、本発明の製造方法においては、水は消費されているものの、また生成もされているため、反応における水の著しい増減がないので、水を反応系に追加
5 する必要もなく、更に生成されたカルボニル化合物を還元してアルコールとする機構を追加すれば、水素の製造を連続的に行うことができ、燃料電池等のエネルギー源としての活用も見込まれる利点を有している。

さらに、本発明の製造方法により、水を亜臨界状態 または超臨界状態とするだけで、他の反応条件を制御することなく、また特殊な触媒、酸化剤等の添加を要
10 せず、第1級アルコールまたは第2級アルコールから所望のカルボニル化合物を効率的に製造することができる。

また、第1級アルコールや第2級アルコールの多くは揮発性有機化合物であることから、これらのアルコールを含む排ガスの処理に応用し、対応するカルボニル化合物に改質し、確実に除去する方法へも応用することができる利点を有して
15 いる。

請求の範囲

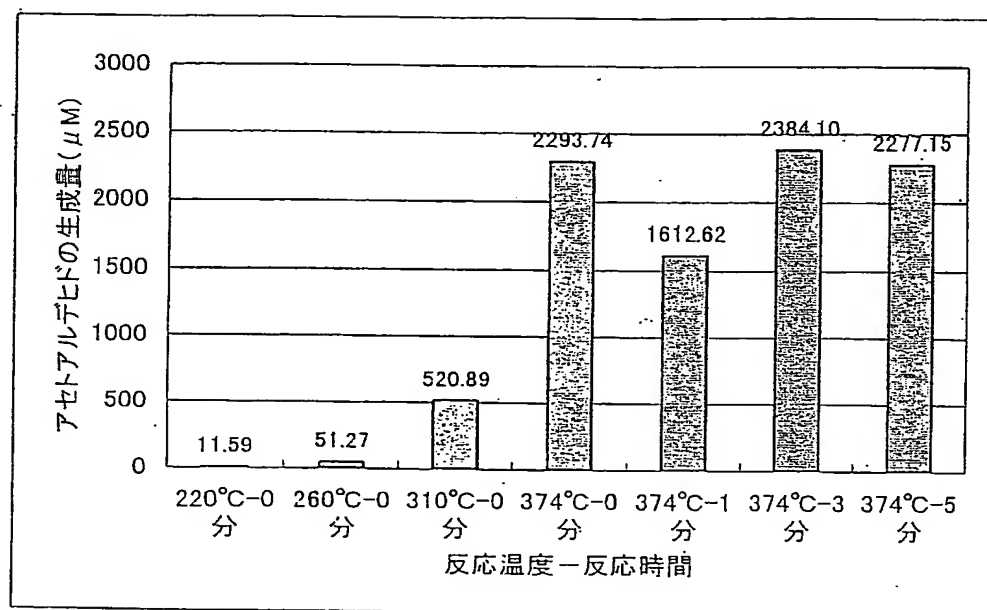
1. アルコール化合物の存在下、水を超臨界状態または亜臨界状態に位相させ、
水由来の水素を発生・製造させると共に、同時にアルコール化合物を対応する
5 カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の製造方法
2. 第2級アルコールの存在下で、水を超臨界状態に位相させ、水分子由来の水
素を発生させる方法。
3. 請求の範囲第2項に記載の方法が、反応管内に第2級アルコールと水とを入
れ、該アルコールと水の混和液を加熱するおよび／または加圧することにより、
10 水を超臨界状態とすることを特徴とする水素を発生させる方法。
4. 請求の範囲第2項または第3項に記載する水を超臨界状態に位相させる環境
を、無酸素の状態とすることを特徴とする水素の製造方法。
5. 請求の範囲第4項に記載の無酸素の状態とすることを、水を反応させる環境
内の空気を脱気させることにより行うことを特徴とする水素の製造方法。
- 15 6. 請求の範囲第4項に記載の無酸素の状態とすることを、水の中の酸素を予め
除去した水を使用することにより行うことを特徴とする水素の製造方法。
7. 請求の範囲第4項に記載の無酸素の状態とすることを、水を反応させる環境
内の空気を脱気させ、且つ、水の中の酸素を予め除去した水を使用すること
により行うことを特徴とする水素の製造方法。
- 20 8. 第1級または第2級アルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応さ
せることにより、カルボニル化合物へ改質するカルボニル化合物の新規な製造
方法。
9. 請求の範囲第8項に記載の製造方法が、反応管内に第1級または第2級アル
コールと水を入れ、該アルコールと水の混和物を加熱するおよび／または加圧
25 することにより、水を亜臨界状態または超臨界状態をすることを特徴とするカ
ルボニル化合物の新規な製造方法。
10. 請求の範囲第8項または第9項に記載の第1級アルコールまたは第2級ア

ルコールを亜臨界状態または超臨界状態の水と反応させる環境を、無酸素の状態とすることを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。

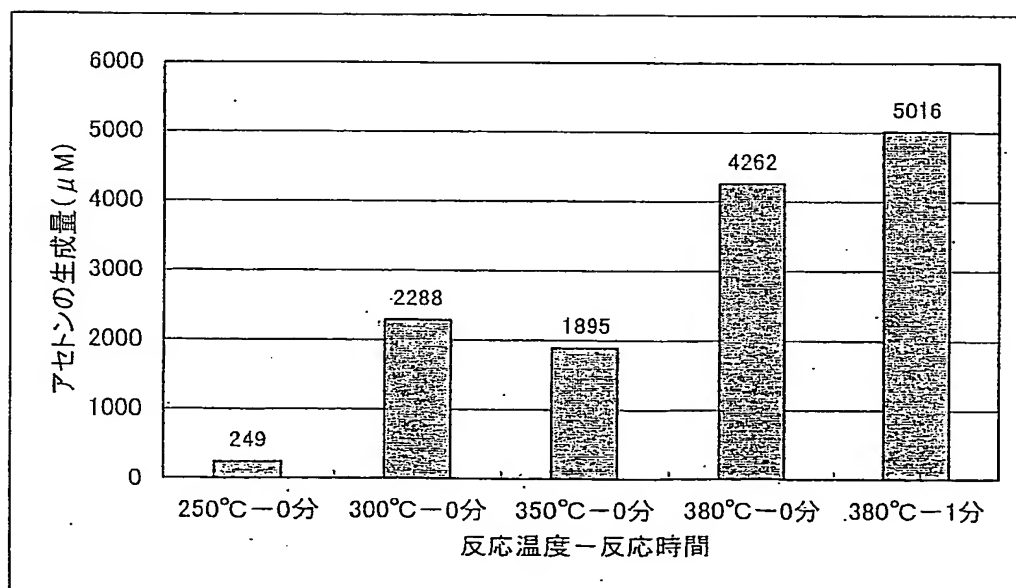
- 1 1. 請求の範囲第 10 項に記載の無酸素の状態とすることを、反応管内の空気を脱気させることにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。
- 5 1 2. 請求の範囲第 10 項に記載の無酸素の状態とすることを、亜臨界状態または超臨界状態とする水の中の酸素を予め除去したものを使用することにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。
- 1 3. 請求の範囲第 10 項に記載の無酸素の状態とすることを、反応管内の空気を脱気させ、且つ、亜臨界状態または超臨界状態とする水の中の酸素を予め除去したものを使用することにより行うことを特徴とするカルボニル化合物の新規な製造方法。
- 10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

第1図



第2図



THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B3/04, 3/32, C07B41/06, 61/00, C07C45/29, 49/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B3/04, 3/32, C07B41/06, 61/00, C07C45/29, 49/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-188501 A (Suguru NAKAHARA), 22 July, 1997 (22.07.97), Full text (Family: none)	1-13
Y	JP 2002-105466 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 April, 2002 (10.04.02), Abstract; Claims; Par. No. [0013]; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-088009 A (President of Toyohashi University of Technology), 27 March, 2002 (27.03.02), Abstract; Claims; examples (Family: none)	1,8-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2003 (20.05.03)Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04471

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-136161 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 16 May, 2000 (16.05.00), Abstract; Claims; examples & EP 997186 A1 & US 6300523 B1	1,8-13
P,Y	JP 2003-063801 A (Yoshiaki OKA), 05 March, 2003 (05.03.03), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 3/04, 3/32,
C07B 41/06, 61/00,
C07C 45/29, 49/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C01B 3/04, 3/32,
C07B 41/06, 61/00,
C07C 45/29, 49/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 09-188501 A (中原 勝) 1997. 07. 22 全文 (ファミリーなし)	1-13
Y	JP 2002-105466 A (大阪瓦斯株式会社) 2002. 04. 10 要約 特許請求の範囲 段落13 実施例 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-088009 A (豊橋技術科学大学長) 2002. 03. 27 要約 特許請求の範囲 実施例 (ファミリーなし)	1, 8-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

平塚 政宏

4G

9041

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

THIS PAGE BLANK (USPTO)